













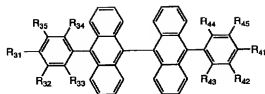


【化 1 7】

{ 0 0 5 3 }

化合物 No.	27					28				
	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃	R ₂₄	R ₂₅	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃	R ₄₄	R ₄₅
VI-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VI-2	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
VI-3	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H
VI-4	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H
VI-5	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H	H
VI-6	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H
VI-7	N(Ph) ₂	H	H	H	H	N(Ph) ₂	H	H	H	H
VI-8	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H
VI-9		H	H	H	H		H	H	H	H
VI-10	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
VI-11	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H
VI-12	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
VI-13	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
VI-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
VI-15	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
VI-16	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
VI-17		H	H	H	H		H	H	H	H
VI-18	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VI-19		H	H	H	H		H	H	H	H
VI-20		H	H	H	H		H	H	H	H
VI-21		H	H	H	H	H	H	H	H	H
VI-22		H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
VI-23		H	H	H	H		H	H	H	H
VI-24		H	H	H	H		H	H	H	H

















{ 0055 }

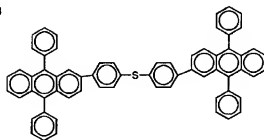
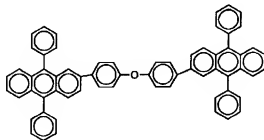
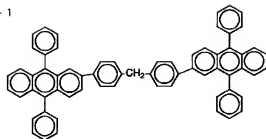
* * 【化19】

化合物 No.	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄	R ₃₅	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃	R ₄₄	R ₄₅
VII-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VII-2	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
VII-3	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H
VII-4	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H
VII-5	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H	H
VII-6	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H
VII-7	N(Ph) ₂	H	H	H	H	N(Ph) ₂	H	H	H	H
VII-8	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H
VII-9		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-10	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
VII-11	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
VII-12	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
VII-13	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H
VII-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

{ 0056 }

【化20】

化合物 No.	31					32				
	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃	R ₂₄	R ₂₅	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃	R ₄₄	R ₄₅
VII-15	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
VII-16	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
VII-17		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-18	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VII-19		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-20		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-21		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-22		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-23		H	H	H	H		H	H	H	H
VII-24	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H
VII-25	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H
VII-26	H	R ₂₂ とR ₂₃ とで 縮合の環				H	R ₄₂ とR ₄₃ とで 縮合の環			
VII-27		H	H	H	H		H	H	H	H



【0058】

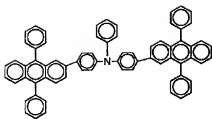
【化22】

(19)

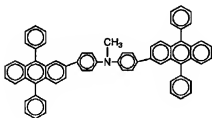
[0059]
[化23]

35

VIII - 4

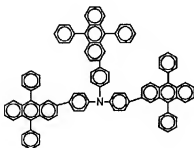


VIII - 5



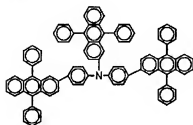
10

VIII - 6

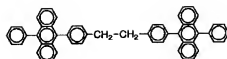


20

VIII - 7

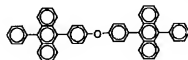


30

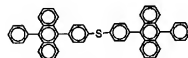
37
IX - 1

38

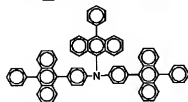
IX - 2



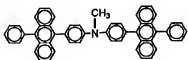
IX - 3



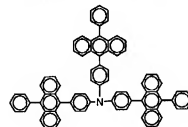
IX - 4



IX - 5



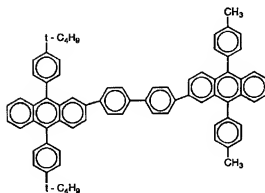
IX - 6



【0060】

* * 【化24】

X - 1



【0061】本発明のフェニルアントラセン誘導体（以下、「本発明の化合物」ともいう。）は、（1）ハロゲン化ジフェニルアントラセン化合物を、Ni(cod)

、[cod: 1, 5-シクロオクタジエン]でカップリング、もしくはジハロゲン化アリールをグリニャール化しNiCl₂(dppf) [dppf: ジフェニルフォ

スフィノエタン〕、 NiCl_2 (dppp) [dppp: ジフェニルフォスフィノプロパン]、などのN1錯体などを用いてクロスカップリングする方法、(2)アントラキノン、ベンゾキノン、フェニルアンソロンもしくはピアントロンとグリニャール化したアリールもしくはリチオ化したアリールとの反応および還元によりクロスカップリングする方法、等により得られる。

【0082】このようにして得られた化合物は、元素分析、質量分析、赤外吸収スペクトル、 ^1H または ^{13}C 核磁気共鳴吸収(NMR)スペクトルなどによって同定することができる。

【0083】本発明のフェニルアントラセン誘導体は、400~2000程度、さらには400~1000程度の分子量をもち、200~500℃の高融点を有し、80~250℃、さらには100~250℃、よりさらには130~250℃、特に150~250℃のガラス転移温度(T_g)を示す。従って、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態の平滑で良好な膜を形成し、しかもその良好な膜の状態が長期間に渡って維持される。

【0084】本発明の有機E.L.素子(以下、「E.L.素子」ともいう。)は、少なくとも1層の有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が本発明の化合物を含有する。本発明の有機E.L.素子の構成例を図1に示す。図1に示される有機E.L.素子1は、基板2上に、陽極3、正孔注入輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、陰極7を順次有する。

【0085】発光層は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子の輸送を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔の輸送を妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層へ注入される正孔と電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。電子注入輸送層および正孔注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入、電子輸送、正孔注入、正孔輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられる。例えば、発光層に用いる化合物の正孔注入輸送機能または電子注入輸送機能が低い場合には、正孔注入輸送層または電子注入輸送層を設けずに、発光層が正孔注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によっては正孔注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくともよい。また、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能をもつ層と輸送機能をもつ層とを別個に設けてよい。

【0086】本発明の化合物は、比較的ニュートラルな化合物なので発光層に用いることが好ましいが、正孔注

入輸送層や電子注入輸送層にも適用可能である。

【0067】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度(イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる)を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0068】本発明の化合物を発光層に用いる場合について説明する。発光層には本発明の化合物のほか、他の蛍光性物質を用いてもよく、他の蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えば、キナクリドン、ルブレン、スチルル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。このような蛍光性物質の含有量は、本発明の化合物の10モル%以下とすることが好ましい。このような化合物を適宜選択して添加することにより、発光光を長波長側にシフトすることができる。

【0069】また、発光層には、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。このようなクエンチャーとしては、ニッケル錯体や、ルブレン、ジフェニルイソペンゾフラン、三級アミン等が挙げられる。このようなクエンチャーの含有量は、本発明の化合物の10モル%以下とすることが好ましい。

【0070】本発明の化合物を発光層に用いる場合、正孔注入輸送層および電子注入輸送層には、通常の有機E.L.素子に用いられている各種有機化合物、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、正孔注入輸送層には、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体等を用いることができ、また、電子注入輸送層には、アルキルキノリン類などの有機金属錯体誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0071】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設ける場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、階層(ITO等)御からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるとも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているの

1~10 nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0072】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設置する場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるとも同様である。

【0073】なお、本発明では、発光層を電子注入輸送性化合物と正孔注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましい。そして、このような混合層に本発明の化合物を含有させる。本発明の化合物は、通常、蛍光性物質として含有されるため、より具体的には、本発明の化合物が電子注入輸送性化合物であるとき、他の正孔注入輸送性化合物をさらに添加することが好ましく、本発明の化合物が正孔注入輸送性化合物であるときは、他の電子注入輸送性化合物をさらに添加することが好ましい。上記の混合層における電子注入輸送性化合物と正孔注入輸送性化合物との混合比は、重量比で、電子注入輸送性化合物：正孔注入輸送性化合物が60：40~40：60であることが好ましく、特に50：50程度であることが好ましい。

【0074】この混合に供する電子注入輸送性化合物は、上記の電子注入輸送層用の化合物のなかから、また正孔注入輸送性化合物は、上記の正孔注入輸送層用の化合物のなかから選択して用いることができる。また、場合によっては本発明の化合物から選択して用いてもよい。さらに、混合層において、電子注入輸送性化合物、正孔注入輸送性化合物は各々1種ののみ用いても2種以上を用いてもよい。また、混合層には発光強度を高めるために、本発明の化合物や他の蛍光性物質をドーピングして用いてもよい。

【0075】さらに、他の電子注入輸送性化合物および他の正孔注入輸送性化合物の混合層とし、このような混合層に本発明の化合物をドーピングして用いてもよい。

【0076】このような混合層をE1素子に適用することによって、素子の安定性が向上する。

【0077】本発明の化合物は電子注入輸送層に用いることも好ましい。この場合、発光層に用いる蛍光性物質は、本発明の化合物より長波長もしくは同程度の波長の蛍光をもつものを用いることが好ましい。例えば、上記した、発光層において本発明の化合物と併用できる蛍光性物質のなかから選択して用いることができる。また、本発明の化合物は、このような構成において、さらに発光層にも用いることができる。また、本発明の化合物は電子注入輸送層を兼ねた発光層にも用いることができ

る。

【0078】本発明の化合物は正孔注入輸送層に用いることができる。

【0079】本発明の化合物は正孔注入輸送層に用いる場合、発光層に用いる蛍光性物質は、本発明の化合物より長波長の蛍光をもつものから選択すればよく、例えば、上記した、発光層において本発明の化合物と併用される蛍光性物質の1種以上から適宜選択すればよい。このような場合、発光層にも本発明の化合物を用いることができる。

【0080】なお、上記において、他の蛍光性物質を主に発光層に用いる場合、本発明の化合物を蛍光性物質として10モル%以下添加して併用してもよい。

【0081】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~1000 nm程度、特に8~200 nmとすることが好ましい。

【0082】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1 nm以上、輸送層は20 nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100 nm程度、輸送層で100 nm程度である。

【0083】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。また、陰極は結品粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10~1000 nm程度とすることが好ましい。

【0084】E1素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、上記したように陰極の材料には制限があるため、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Li、Au、Pt、Pd、ドーパントをドーピングしたポリビニールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10~500 nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上するために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして10~30 V/□程度なし10 V/□以下(通常5~10 V/□)のITOが挙げられる。

【0085】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0086】なお、基板に不透明な材料を用いる場合には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0087】次に、本発明の有機EL素子の製造方法を説明する。

【0088】陰極および陽極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0089】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成は、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下(通常0.01μm以上)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0090】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-1} Torr以下の真空度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0091】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して水晶振動子誘導計でモニターしながら共蒸着することが好ましい。

【0092】本発明のEL素子は、通常、直流駆動型の*

元素分析:

	C	H
計算値/%	94.80	5.20
測定値/%	94.96	4.90

質量分析: m/e 658 (M⁺)

赤外吸収スペクトル: 図2

NMRスペクトル: 図3

示差走査熱量測定 (DSC): 融点450℃、ガラス転移温度181℃

【0096】<実施例2>

化合物II-1の合成

ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(Ni(cod)₂) 0.37g (1.35mmol)、2,2'-ビピリジン0.20g (1.28mmol)と、1,5-シクロオクタジエン0.20mlを、N,N-ジメチルホルムアミド20mlに窒素雰囲気中で混合し、さらに1-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン1.00g (2.74mmol)を加え、60℃で24時間攪拌した。この反応溶液を1N塩酸水溶液に投入し、トルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた生成物をアセトンで再沈し、クロロホルムより3回再結晶し、トルエンを抽出溶媒としてシリカカラム精製し、0.53gの黄白色固体を得た。

元素分析:

	C	H
計算値/%	94.80	5.20
測定値/%	94.60	4.97

質量分析: m/e 658 (M⁺)

赤外吸収スペクトル: 図4

NMRスペクトル: 図5

【0098】<実施例3>

化合物III-1の合成

シレンクフラスコにアルゴン下で活性化したマグネシウム0.267g (10mmol)に、4,4'-ジ-2,2,2,2'-テトラヒドロフラン (THF) 溶液50mlを滴下しグリニヤール化した。この反応溶液にNiCl₂(dppf) 0.4g 50

*EL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0093】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0094】<実施例1>

化合物I-1の合成

ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(Ni(cod)₂) 0.37g (1.35mmol)、2,2'-ビピリジン0.20g (1.28mmol)と、1,5-シクロオクタジエン0.20mlを、N,N-ジメチルホルムアミド20mlに窒素雰囲気中で混合し、さらに2-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン1.00g (2.74mmol)を加え、60℃で24時間攪拌した。この反応溶液を1N塩酸水溶液に投入し、トルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた生成物をアセトンで再沈し、クロロホルムより3回再結晶し、トルエンを抽出溶媒としてシリカカラム精製し、0.53gの黄白色固体を得た。得られた黄白色固体0.5gを昇華精製し、0.23gの青色蛍光をもつ黄白色固体を得た。

【0095】

※シクロオクタジエン0.20mlを、N,N-ジメチルホルムアミド20mlに窒素雰囲気中で混合し、さらに1-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン1.00g (2.74mmol)を加え、60℃で24時間攪拌した。この反応溶液を1N塩酸水溶液に投入し、トルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた生成物をアセトンで再沈し、クロロホルムより3回再結晶し、トルエンを抽出溶媒としてシリカカラム精製し、0.20gの黄白色固体を得た。

【0097】

2-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン4.00g (10mmol)を加え、60℃で4時間運流した。この反応溶液を1N塩酸水溶液に投入しトルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、アセトン/ジクロロメタンにより再結晶し、さらにトルエンとヘキサンを抽出溶媒としてシリカカラム精製し、2.0gの青緑色蛍光を示す黄白色固体を得た。この黄白色固体1.0gを昇華精製し、0.6gの純粋な黄白色固体を得た。

【0099】

45

元素分析:

	C	H
計算値/%	94.54	5.45
測定値/%	94.50	5.40

質量分析: m/e 586 (M⁺)

示差走査熱量測定 (DSC): 融点350°C、ガラス転移温度120°C

イオン化ポテンシャル: 5.95 eV

【0100】なお、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルの結果からも、上記化合物と同一とした。

【0101】<実施例4>

化合物V-1の合成

シュレンクフラスコにアルゴン下で活性化したマグネシウム0.267g (10mmol)に、4,4'-ジ-ヨードビフェニル2.02g (4.97mmol)のTHF溶液50mlを滴下しグリニャール化した。この反応溶液をア＊

元素分析:

	C	H
計算値/%	94.80	5.20
測定値/%	94.58	5.10

質量分析: m/e 658 (M⁺)

なお、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルの結果からも、上記化合物と同一とした。

【0102】<実施例5>

化合物VII-2の合成

シュレンクフラスコにアルゴン下で、ピアントロン1.0g (2.6mmol)をTHF50mlに溶解し、この溶液中に、4-メチルフェニルマグネシウムプロマイドのエーテル溶液(6.0mmol)を滴下し、4時間還流した。この反応溶液を、塩化アンモニウム水溶液に投入し、トルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。次にこの生成物を酢酸100mlに溶解し、活性炭水溶液を滴下後、4時間攪拌し、二酸化スズ(SnCl₄)の塩酸溶液を滴下し、さらに100°Cで1時間攪拌した。その後、水を加え、クロロホルムとトルエンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去した後、アセトン、メタノールで洗浄し、トルエンとヘキサン(1:4)を溶出溶媒としてシリカカラム精製後、トルエンより再結晶し、0.8gの白色固体を得た。

質量分析: m/e 535 (M+1)⁺

赤外吸収スペクトル: 図6

NMRスペクトル: 図7

示差走査熱量測定 (DSC): 融点365°C、ガラス転移温度162°C

【0103】なお、元素分析における計算値と測定値もよく一致した。

【0104】<実施例6>

化合物VII-1の合成

実施例5に準じて合成した。

質量分析: m/e 506 (M⁺)

赤外吸収スペクトル: 図8

46

*ントラキノン1.04g (5mmol)のTHF溶液中に滴下し1時間攪拌した。その後フェニルマグネシウムアイオダイドのTHF溶液を滴下し、60°Cで2時間還流した。反応溶液を1N塩酸水溶液に投入しトルエンとクロロホルムで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。次に、この生成物を酢酸100mlに溶解し活性炭水溶液を滴下後4時間攪拌した。この溶液に二酸化スズ(SnCl₄)の塩酸溶液を遊離した沃素が消えるまで入れた。クロロホルムとトルエンで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去後、トルエンを溶出溶媒としてシリカカラム精製した後、アセトン/トルエンより再結晶した。

NMRスペクトル: 図9

示差走査熱量測定 (DSC): 融点350°C、ガラス転移温度130°C

【0105】なお、元素分析における計算値と測定値もよく一致した。

【0106】<実施例7>

化合物VII-3の合成

実施例5に準じて合成した。

質量分析: m/e 619 (M+1)⁺

赤外吸収スペクトル: 図10

NMRスペクトル: 図11

示差走査熱量測定 (DSC): 融点411°C

【0107】なお、元素分析における計算値と測定値もよく一致した。

【0108】<実施例8>

化合物VII-4の合成

実施例5に準じて合成した。

質量分析: m/e 566 (M+1)⁺

赤外吸収スペクトル: 図12

NMRスペクトル: 図13

【0109】なお、元素分析における計算値と測定値もよく一致した。

【0110】<実施例9>

化合物VII-8の合成

実施例5に準じて合成した。

質量分析: m/e 658 (M⁺)

赤外吸収スペクトル: 図14

NMRスペクトル: 図15

示差走査熱量測定 (DSC): 融点345°C、ガラス転移温度188°C

【0111】なお、元素分析における計算値と測定値もよく一致した。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294179

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06

(21)Application number : 09-103338

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.04.1997

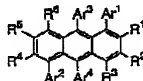
(72)Inventor : FUGONO MAYO
SATO YOSHIHARU
MURATA YUKICHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND LUMINESCENCE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element which can be driven with high light emitting efficiency in a short wave length area, particularly, a blue area by containing an anthracene derivative in an organic light emitting layer by sandwiching a hole transport layer and the organic light emitting layer by an anode and a cathode on a base board.

SOLUTION: A luminescence material used for an organic light emitting layer is composed of an anthracene derivative expressed by a formula. In the formula, R1 and R6 represent -H, -OH, -CH3, -OCH3 or the like, and Ar1 to Ar4 represent phenyl, p-tolyl or the like. R1 to R6 and Ar1 to Ar6 may be the same with each other, or may be different from each other. This anthracene derivative is doped on the organic light emitting layer, and light emitting efficiency of an organic electroluminescence element can be enhanced. Since this anthracene derivative is effective even in structurally stabilizing a thin film condition of the organic light emitting layer, long-term stability of the organic electroluminescence element can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3807018

[Date of registration] 26.05.2006

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

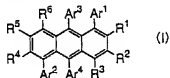
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層が形成された有機電界発光素子において、該有機発光層が、下記一般式(I)で表されるアントラセン誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

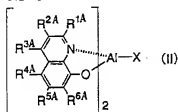


(I)式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基又は水酸基を表し、これらのうち、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基は置換基を有しているもよい。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表す。 $R^1 \sim R^6$ 及び $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。

【請求項2】 請求項1において、該有機発光層の前記アントラセン誘導体の含有量が0.01〜20重量%であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記アントラセン誘導体は、下記一般式(II)で表される化合物中に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化2】

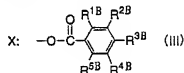


(II)式中、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{3A} 、 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{6A} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有しているもよいアミド基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1A} \sim R^{6A}$ は互いに同一のものであっても異なるもの

い。 X はアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボキシル基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有しているもよいアリールアルコキシ基又は置換基を有しているもよいアリールカルボキシル基等の官能基を示す。

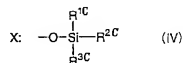
【請求項4】 請求項3において、前記一般式(II)の X が、下記一般式(III)又は(IV)で表されることを特徴とする有機電界発光素子。

【化3】



(III)式中、 R^{1B} 、 R^{2B} 、 R^{3B} 、 R^{4B} 、 R^{5B} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有しているもよいアミド基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1B} \sim R^{5B}$ は互いに同一のものであっても異なるもの

【化4】



(IV)式中、 R^{1C} 、 R^{2C} 、 R^{3C} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有しているもよいアミド基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1C} \sim R^{3C}$ は互いに同一のものであっても異なるもの

【請求項5】 請求項1又は2において、前記アントラセン誘導体は、下記一般式(V)で表される化合物中に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化5】

特開平10-294179

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int. Cl. ⁸ H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06	識別記号	F I H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06	Z
(21) 出願番号	特願平9-103338	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 (72) 発明者 谷野 真代 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 (72) 発明者 佐藤 佳晴 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 (72) 発明者 村田 勇吉 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 (74) 代理人 弁理士 重野 剛
(22) 出願日	平成9年(1997)4月21日	審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全31頁)	

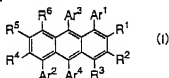
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び蛍光材料

(57) 【要約】

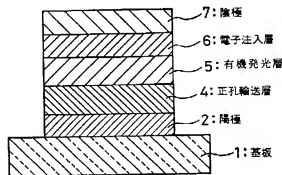
【課題】 短波長領域で高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供する。

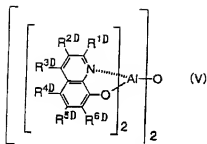
【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極7により挟持された正孔輸送層4及び有機発光層5が形成された有機電界発光素子。有機発光層5は、下記一般式(1)のアントラセン誘導体を含有する。このアントラセン誘導体よりなる蛍光材料。

【化31】



(式中、R¹ ~ R⁶ は-H, -OH, -CH₃, -OC(=O)R¹等、Ar¹ ~ Ar⁴はフェニル、p-トリル等)

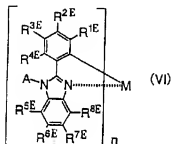




((V) 式中、 R^{1D} 、 R^{2D} 、 R^{3D} 、 R^{4D} 、 R^{5D} 、 R^{6D} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有しているもよいアミド基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1D} \sim R^{6D}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。)

【請求項6】 請求項1又は2において、前記アントラセン誘導体は下記一般式(VI)で表されるベンゾイミダゾール誘導体中に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化6】

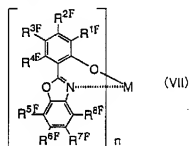


((VI) 式中、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu、Ni、Pd、Sm、Eu又はTbを表し、Aはハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は

置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 R^{1E} 、 R^{2E} 、 R^{3E} 、 R^{4E} 、 R^{5E} 、 R^{6E} 、 R^{7E} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1E} \sim R^{7E}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。 n は1～3の整数を示す。)

【請求項7】 請求項1又は2において、前記アントラセン誘導体は、下記一般式(VII)で表されるベンゾオキサゾール誘導体中に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

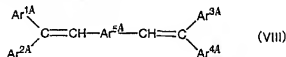
【化7】



((VII) 式中、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu、Ni、Pd、Sm、Eu又はTbを表し、 R^{1F} 、 R^{2F} 、 R^{3F} 、 R^{4F} 、 R^{5F} 、 R^{6F} 、 R^{7F} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1F} \sim R^{7F}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。 n は1～3の整数を示す。)

【請求項8】 請求項1又は2において、前記アントラセン誘導体は、下記一般式(VIII)で表されるジステリルアリレン誘導体中に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化8】

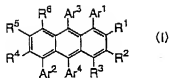


((VIII) 式中、 Ar^{1A} 、 Ar^{2A} 、 Ar^{3A} 、 Ar^{4A} 、 Ar^{5A} は、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表し、 $Ar^{1A} \sim Ar^{5A}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。)

【請求項9】 下記一般式(I)で表されるアントラセ

ン誘導体よりなることを特徴とする蛍光材料。

【化9】



(I)

(I)式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基又は水酸基を表し、これらのうち、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基は置換基を有しているもよい。 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 は、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有しているもよい芳香族複素環基を表す。 $R^1 \sim R^6$ 及び $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子及び蛍光材料に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る正孔輸送層と有機発光層との組み合わせにより、電界をかけて光を放出する薄膜型デバイス、並びにこのような有機電界発光素子の発光材料として有用な蛍光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要である(一般に、50~1000Hz)。
- 2) 駆動電圧が高い(一般に~200V程度)。
- 3) フルカラー化が困難であり、特に青色に問題がある。
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い。

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改

善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0005】また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーパすること(J. Appl. Phys., 55巻, 3610頁, 1989年)等も行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでに開示されている有機電界発光素子では、可視短波長領域、特に、青色領域での発光効率が未だ十分であり、更なる改良検討が望まれているのが現状である。

【0007】有機電界発光素子のダークスポットによる劣化が改善されず発光特性が不安定であることは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題となり、フラットパネルディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【0008】本発明は、上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、短波長領域、特に青色領域で高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0009】本発明は、特に青色発光特性に優れた蛍光材料を提供することを目的とする。

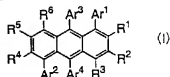
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層が形成された有機電界発光素子において、該有機発光層が、下記一般式(I)で表されるアントラセン誘導体を含有することを特徴とする。

【0011】また、本発明の蛍光材料は、下記一般式(I)で表されるアントラセン誘導体よりなることを特徴とする。

【0012】

【化10】



(I)

【0013】(I)式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ア

ラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基又は水酸基を表し、これらのうち、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基は置換基を有していてもよい、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $R^1 \sim R^6$ 及び $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。

上記アントラセン誘導体は有機発光層にドーパすることにより、有機電界発光素子の発光効率を著しく高めることができる。このアントラセン誘導体は有機発光層の薄膜状態の構造的な安定化にも有効であるため、有機電界発光素子の長期安定性を高めることができる。

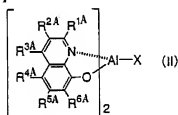
【0014】本発明において、このアントラセン誘導体のドーパ量は、0.01～20重量%であることが好ましい。

【0015】また、アントラセン誘導体は、次のような特徴のホスト材料中にドーパするのが好ましい。

【0016】① 下記一般式 (II) で表される化合物、特に、Xが下記一般式 (III) 又は (IV) で表される化合物。

【0017】

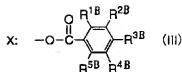
【化11】



【0018】(II) 式中、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{3A} 、 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{6A} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1A} \sim R^{6A}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。Xはアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよいアリールアルコキシ基等の官能基を示す。

【0019】

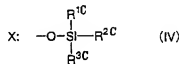
【化12】



【0020】(III) 式中、 R^{1B} 、 R^{2B} 、 R^{3B} 、 R^{4B} 、 R^{5B} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1B} \sim R^{5B}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。

【0021】

【化13】

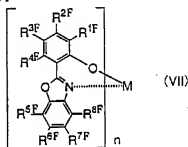


【0022】(IV) 式中、 R^{1C} 、 R^{2C} 、 R^{3C} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1C} \sim R^{3C}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。

② 下記一般式 (V) で表される化合物。

【0023】

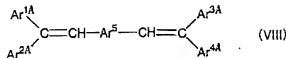
【化14】



【0024】(V) 式中、 R^{1F} 、 R^{2F} 、 R^{3F} 、 R^{4F} 、 R^{5F} 、 R^{6F} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 α -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭

化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1D} \sim R^{6D}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。))

③ 下記一般式 (VI) で表されるベンゾイミダゾール誘

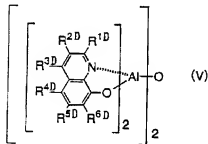


【0026】((VI) 式中、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu、Ni、Pd、Sm、Eu又はTbを表し、Aはハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1E}, R^{2E}, R^{3E}, R^{4E}, R^{5E}, R^{6E}, R^{7E}$ 、 R^{8E} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1E} \sim R^{8E}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。nは1〜3の整数を示す。))

④ 下記一般式 (VII) で表されるベンゾオキサゾール誘導体。

【0027】

【化16】



【0028】((VII) 式中、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu、Ni、Pd、Sm、Eu又はTbを表し、 $R^{1F}, R^{2F}, R^{3F}, R^{4F}, R^{5F}, R^{6F}, R^{7F}, R^{8F}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $R^{1F} \sim R^{8F}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。nは1〜3の整数を示す。))

⑤ 下記一般式 (VIII) で表されるジスチリルアリーレン

誘導体。

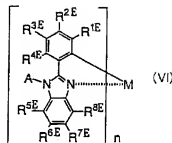
【0025】

【化15】

誘導体。

【0029】

【化17】



【0030】((VIII) 式中、 $\text{Ar}^{1A}, \text{Ar}^{2A}, \text{Ar}^{3A}, \text{Ar}^{4A}, \text{Ar}^{5A}$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $\text{Ar}^{1A} \sim \text{Ar}^{5A}$ は互いに同一でも異なるものであってもよい。))

【0031】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0032】まず、本発明の蛍光材料及び本発明の有機電界発光素子の有機発光層にドーパされるドーパントとしてのアントラセン誘導体について説明する。

【0033】本発明に係るアントラセン誘導体を示す前記一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^6$ としては好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基、水酸基、或いは、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等の炭素数1〜6のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1〜6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1〜6のアルコキシカルボニル基等である。これらに置換する置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1〜6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。 $R^1 \sim R^6$ としては、特に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜6のアルキル基、炭素数1〜6のアルコキシ基等が挙げられる。

【0034】 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、これらは互いに同一でも異なるものであってもよい。芳香族炭化水素環基としては、フェニル基；アルキルフェニ

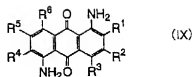
ル基：アルコキシフェニル基；アリールフェニル基；アリールオキシフェニル基；アルケニルフェニル基；アミノフェニル基；ナフチル基；アントリル基；ピレニル基；ペリレニル基；フェニルエチニル基、トリルエチニル基、ピフェニルエチニル基、ナフチルエチニル基等のアリールアルケニル基などが挙げられる。芳香族複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロール基、ビリジル基等が挙げられ、ヘテロ原子として酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含むものが好ましく、5員環でも6員環でもよい。置換基を有する場合の置換基としては、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；アミド基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；置換基を有してもよいアミノ基；アリール基；複素環基等が挙げられる。Ar¹～Ar⁶は、特に好ましくは、無置換の芳香族炭化水素基である。

【0035】このようなアントラセン誘導体を合成するには、まず下記一般式(IX)を出発原料として、ジアゾ化を経るアミノ基の芳香族置換反応を行って、下記一般式(X)の化合物を得る。

【0036】次に、これにリチオ化試薬を反応させて下記一般式(XI)の化合物を得、更に還元を行う。反応終了後、得られた沈殿を分別し、昇華精製を行えば、目的のアントラセン誘導体を得ることができる。

【0037】

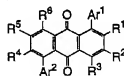
【化18】



(IX)

【0038】

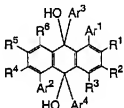
【化19】



(X)

【0039】

【化20】

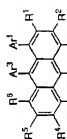


(XI)

【0040】本発明に好適なアントラセン誘導体の具体例を、以下の表1～8に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0041】

















































【表1】



番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(1)					H	H	H	H	H
(2)					-CH ₃	H	H	H	H
(3)					H	H	-CH ₃	H	H
(4)					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H
(5)					-CH ₃	-CH ₃	H	H	H
(6)					-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	H
(7)					-OCH ₃	H	-OCH ₃	H	H
(8)					H	H	-OCH ₃	H	H
(9)					H	H	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
(10)					H	H	-NO ₂	H	H
(11)					H	H	H	-NO ₂	H

















































{0042}

【表2】

番号	A^1	A^2	A^3	A^4	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
12					H	H	-NO ₂	H	H	-NO ₂
13					H	H	-OH	H	H	H
14					-OH	H	H	-OH	H	H
15					H	H	-OH	H	H	-OH
16					H	H	H	H	H	H
17					-CH ₃	H	H	H	H	H
18					H	H	-CH ₃	H	H	H
19					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H	H
20					-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H
21					-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H
22					-OCH ₃	H	H	H	H	H
23					H	H	-OCH ₃	H	H	H

















































【0043】

【表3】

番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
24					H	H	-OCH ₃	H	-OCH ₃
25					H	H	-NO ₂	H	H
26					H	H	H	-NO ₂	H
27					H	H	-NO ₂	H	-NO ₂
28					H	H	-OH	H	H
29					-OH	H	H	-OH	H
30					H	H	-OH	H	-OH
31					H	H	H	H	H
32					-CH ₃	H	H	H	H
33					H	H	-CH ₃	H	H
34					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H
35					-CH ₃	-CH ₃	H	H	H





























































【0044】

【表4】

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
66					-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
67					-OCH ₃	-H	-H	-H	-H
68					-H	-OCH ₃	-H	-H	-H
69					-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-OCH ₃
70					-H	-NO ₂	-H	-H	-H
71					-H	-H	-H	-H	-H
72					-H	-NO ₂	-NO ₂	-H	-NO ₂
73					-H	-OH	-H	-H	-H
74					-OH	-H	-OH	-H	-H
75					-H	-OH	-OH	-H	-OH
76					-H	-H	-H	-H	-H
77					-CH ₃	-H	-H	-H	-H

【0045】

【表5】

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
48						H	-CH ₃	H	H	H
49						H	H	-CH ₃	H	H
50						-CH ₃	H	H	H	H
51						-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
52						-OCH ₃	H	H	H	H
53						H	-OCH ₃	H	H	H
54						H	-OCH ₃	H	-OCH ₃	-OCH ₃
55						H	-NO ₂	H	H	H
56						H	H	-NO ₂	H	H
57						H	-NO ₂	H	H	-NO ₂
58						H	-OH	H	H	H
59						-OH	H	-OH	H	H

【0046】

【表6】

番号	A ¹	A ²	A ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
60					H	H	H	H	OH
61					H	H	H	H	H
62					CH ₃	H	H	H	H
63					H	H	H	H	H
64					CH ₃	H	CH ₃	H	H
65					CH ₃	H	H	H	H
66					CH ₃	H	CH ₃	H	H
67					OCH ₃	H	H	H	H
68					H	H	H	H	H
69					H	H	OCH ₃	H	OCH ₃
70					H	H	OCH ₃	H	H
71					H	H	NO ₂	H	H

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
72					H	H	-NO ₂	H	H	-NO ₂
73					H	H	-OH	H	H	H
74					-OH	H	H	-OH	H	H
75					H	H	-OH	H	H	-OH
76					H	H	H	H	H	H
77					-CH ₃	H	H	H	H	H
78					H	H	-CH ₃	H	H	H
79					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H	H
80					-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H
81					-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	H
82					-OCH ₃	H	H	H	H	H
83					H	H	-OCH ₃	H	H	H

















































【0048】

【表8】

表-8

番号	A ¹	A ²	A ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
64					H	-OCH ₃	H	H	-OCH ₃
65					H	-NO ₂	H	H	H
66					H	H	-NO ₂	H	H
67					H	H	-NO ₂	H	-NO ₂
68					H	H	-OH	H	H
69					OH	H	H	H	H
69					H	H	-OH	H	-OH
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69					H	H	H	H	H
69									

















































表—9

番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
(96)					-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
(97)					H	H	H	H	H
(98)					H	-OCH ₃	H	H	H
(99)					H	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
100					H	-NO ₂	-NO ₂	H	H
101					H	H	H	H	H
102					H	-NO ₂	-NO ₂	-NO ₂	-NO ₂
103					H	-OH	-OH	H	H
104					H	H	-OH	-OH	H
105					H	-OH	-OH	H	H
106					H	H	H	H	H
107					-CH ₃	H	H	H	H

【0050】

【表10】

表-10

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
008					H	H	-CH ₃	H	H
009					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H
010					-CH ₃	-CH ₃	H	H	H
011					-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	H
012					-OCH ₃	H	H	H	H
013					H	H	-OCH ₃	H	H
014					H	H	-OCH ₃	H	-OCH ₃
015					H	H	-NO ₂	H	H
016					H	H	H	-NO ₂	H
017					H	H	-NO ₂	H	-NO ₂
018					H	H	-OH	H	H
019					-OH	H	H	-OH	H

【0051】

【表11】

表-11

番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
(120)					H	H	OH	H	H	OH
(121)					H	H	H	H	H	H
(122)					CH ₃	H	H	H	H	H
(123)					H	H	CH ₃	H	H	H
(124)					CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
(125)					CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
(126)					CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
(127)					CH ₃	H	H	H	H	H
(128)					OCH ₃	H	H	H	H	H
(129)					H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃
(130)					H	H	OCH ₃	H	H	H
(131)					H	H	NO ₂	H	H	H

【0052】

【表12】

表-12

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
(131)					H	H	-NO ₂	H	H	-NO ₂
(132)					H	H	-OH	H	H	H
(133)					OH	H	H	OH	H	H
(134)					H	H	-OH	H	H	-OH
(135)					H	H	H	H	H	H
(136)					-CH ₃	H	H	H	H	H
(137)					H	H	-CH ₃	H	H	H
(138)					-CH ₃	H	H	-CH ₃	H	H
(139)					-CH ₃	-CH ₃	H	H	-CH ₃	H
(140)					-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	H	H
(141)					-OCH ₃	H	H	H	-CH ₃	H
(142)					H	H	-OCH ₃	H	H	H

表-13

番号	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
t-43					H	H	-OCH ₃	H	H	-OCH ₃
t-44					H	H	-NO ₂	H	H	H
t-45					H	H	H	-NO ₂	H	H
t-46					H	H	-NO ₂	H	H	-NO ₂
t-47					H	H	-OH	H	H	H
t-48					OH	H	H	OH	H	H
t-49					H	H	OH	H	H	OH

【0054】このような本発明に係るアントラセン誘導体は、分散状態で蛍光強度が強く、耐光性、耐熱性も良好で、このようなアントラセン誘導体を有機電界発光素子の有機発光層にドーピングすることにより、安定した発光特性を得ることができる。

【0055】なお、このアントラセン誘導体は、有機電界発光素子の他、各種の蛍光材料、樹脂の蛍光染料、レーザ色素、シンチレーター色素等にも使用し得る良好な蛍光性化合物である。

【0056】以下に本発明の有機電界発光素子の構成を、図面を参照しながら説明する。

【0057】図1、2は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は有機バッファ層、4は正孔輸送層、5は有機発光層、6は電子注入層、7は陰極を各々表す。

【0058】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。即ち、基板のガスバリア性が低

すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるのが好ましくない。このため、合成樹脂基板を使用する場合には、少なくとも一方の板面に緻密なシリコン酸化膜等を設けるなどしてガスバリア性を確保するのが好ましい。

【0059】基板1上には隔層2が設けられる。隔層2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この隔層は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニン等の導電性高分子などにより構成される。隔層2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより隔層2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して隔層2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。隔層2は異なる物質の積層構造とすることも可能である。隔層2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、隔層2の厚みは、通常、5~100nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は隔層2は基板1と同一でよい。また、更には上記の隔層2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0060】隔層2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、隔層からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることである。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度 T_g として70℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0061】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジエトリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N'-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体

でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアン(米国特許第4,764,625号)、 α , α , α' , α' -テトラメチル-N,N'-ビス(4-ジエトリルアミノフェニル)-pp-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスビビリジアルミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキシジアン構造を有する芳香族ジアン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラニン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよい。必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

【0062】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料としては、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(App. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスフェン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料も挙げられる。

【0063】正孔輸送材料は、これらの正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記隔層2上に積層することにより形成される。

【0064】塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により隔層2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成す

る。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0065】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。

【0066】上記正孔輸送層4を形成する場合、更に、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレーン類(特開平5-331458号公報)等を 10^{-3} ~ 10^{-1} 重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0067】正孔輸送層4の膜厚は、通常、 $10\sim 300\text{nm}$ 、好ましくは $30\sim 100\text{nm}$ である。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0068】なお、陽極2と正孔輸送層4とのコンタクトを向上させるために、図2に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度 T_g が高く、融点としては 300°C 以上、ガラス転移温度としては 100°C 以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、*p*- N -(9-アントリル)- N , N -ジ- p -トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ- p -フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スバツク-カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(第43回応用物理学会関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年)が報告されている。

【0069】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。

【0070】好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0071】ポルフィン

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ポルフィン

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ポルフィンコバルト(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ポルフィン銅(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ポルフィン亜鉛(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5,10,15,20- テトラ(4-ヒリジル)-21H,23H- ポルフィニ

29H,31H-フタロシアニン

銅(II) フタロシアニン

亜鉛(II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II) 4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H- フタロシアニン

陽極バッファ層3も、正孔輸送層4と同様にして薄膜形成可能であるが、陽極バッファ層材料が無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法を用いることができる。

【0072】この様に形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、 $3\sim 100\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 50\text{nm}$ である。

【0073】正孔輸送層4の上には有機発光層5が設けられる。有機発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0074】有機発光層5に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極7からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0075】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、混合配位子アルミニウムキレート錯体(特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報、特開平6-322362号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オ